

## Задача 1 (авторы Г.М. Розанцев, В.Е. Шварцман)

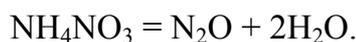
1. Для газов  $\rho(\mathbf{AB}_2) : \rho(\mathbf{B}_2) = M(\mathbf{AB}_2) : M(\mathbf{B}_2) = 1.44$  (следствие из закона Авогадро).

Тогда  $(2A_{\mathbf{B}} + A_{\mathbf{A}}) : (2A_{\mathbf{B}}) = 1.44$  и  $A_{\mathbf{A}} = 0.88A_{\mathbf{B}}$ . Небольшое отличие между  $A_{\mathbf{A}}$  и  $A_{\mathbf{B}}$  указывает на один период, скорее всего II (наличие молекулы  $\mathbf{B}_2$ ). Если  $\mathbf{B} = \mathbf{F}$ , то  $A_{\mathbf{A}} = 16.7$  – не подходит; если  $\mathbf{B} = \mathbf{O}$ , то  $A_{\mathbf{A}} = 14.1$  – азот (1 балл).

Следовательно  $\mathbf{AB}_2 = \mathbf{NO}_2$ ,  $\mathbf{B}_2 = \mathbf{O}_2$ ,  $\mathbf{AB}_3 = \mathbf{NO}_3$  (соли — нитраты).

$$\text{Для Кт солей: } w = \frac{100M_{\text{Кт}}}{M_{\text{Кт}} + 62n}, M_{\text{Кт}} = \frac{62w \cdot n}{100 - w} \text{ (1 балл)}$$

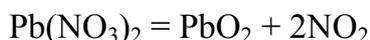
Соль	1	2	3	4	5	6
$n$	2	2	1	2	1	1
$M(\text{Кт})$	63.6	56.0	107.8	55.0	39.1	17.9
Формула соли	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{AgNO}_3$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{KNO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$



(по 0.75 балла за каждую реакцию, всего 6.5 баллов)

2.  $\text{Кт}(\text{NO}_3)_2 = \text{КтO}_2 + 2\text{NO}_2$ , тогда:  $\frac{6.62}{M_{\text{Кт}} + 124} = \frac{4.78}{M_{\text{Кт}} + 32}$ ;  $M(\text{Кт}) = 207$  г/моль;

Соль –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (1 балл).



$$\Delta H_{\text{I}}^0 = -307 + 2 \cdot 33 + 447 = 206 \text{ (кДж)};$$

$$\Delta S_{\text{I}}^0 = 72 + 2 \cdot 240 - 213 = 339 \text{ (Дж/К)};$$

$$t_{\text{I}} = \frac{206000}{339} = 607.7 \text{ (К)} \quad (1 \text{ балл})$$



$$\Delta H_{\text{II}}^0 = -723 + 6 \cdot 33 + 3 \cdot 447 = 816 \text{ (кДж)};$$

$$\Delta S_{\text{II}}^0 = 211 + 6 \cdot 240 + 205 - 3 \cdot 213 = 1217 \text{ (Дж/К)}; \quad t_{\text{II}} = \frac{816000}{1217} = 670.5 \text{ (К)} \quad (0.75 \text{ балла})$$



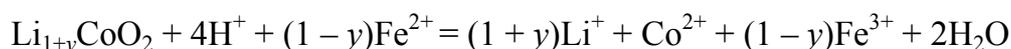
$$\Delta H_{\text{III}}^0 = 2 \cdot (-197) + 4 \cdot 33 + 2 \cdot 447 = 632 \text{ (кДж)};$$

$$\Delta S_{\text{III}}^0 = 2 \cdot 59 + 4 \cdot 240 + 205 - 2 \cdot 213 = 857 \text{ (Дж/К)}; \quad t_{\text{III}} = \frac{632000}{857} = 737.5 \text{ (К)} \quad (0.75 \text{ балла})$$

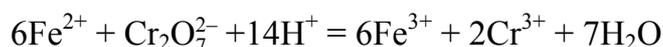
(Всего 3.5 балла)

## Задача 2 (автор М.Д. Ревенко)

1. Реакция растворения образца (2 балла):



Реакция, протекающая при титровании железа(II) (1 балл):



2. Определение количества кобальта  $\nu(\text{Co}^{3+})$ :

$$v(\text{Fe}^{2+})_{\text{исх}} = 0.005 \cdot 0.100 \cdot 1000 = 0.5000 \text{ (ммоль)}$$

$$v(\text{Fe}^{2+})_{\text{ост}} = 0.00323 \cdot 0.01592 \cdot 6 \cdot 1000 = 0.3085 \text{ (ммоль)}$$

Израсходованное количество  $v(\text{Fe}^{2+}) = v(\text{Fe}^{2+})_{\text{исх}} - v(\text{Fe}^{2+})_{\text{ост}}$  эквивалентно количеству  $\text{Co}^{3+}$  (2 балла):

$$0.5000 - 0.3085 = 0.1915 \text{ (ммоль)} = v(\text{Co}^{3+})$$

3. Расчет средней степени окисления кобальта в материале анода:

$$m(\text{Co}) \text{ в навеске} = 0.025 \cdot 0.5640 = 0.0141 \text{ (г)}$$

$$v(\text{Co})_{\text{общ}} \text{ в навеске} = 0.0141 \cdot 1000 / 58.933 = 0.2393 \text{ (ммоль)}$$

$$\text{Мольная доля } \text{Co}^{3+}: 0.1915 / 0.2396 = 0.7992 \quad \text{Доля заряда } \text{Co}^{3+} = 0.7992 \cdot 3 \approx 2.40$$

$$\text{Мольная доля } \text{Co}^{2+}: 1 - 0.7992 = 0.2008 \quad \text{Доля заряда } \text{Co}^{2+} = 0.2008 \cdot 2 \approx 0.40$$

Средняя степень окисления кобальта выражается суммарным зарядом кобальта (2 балла):  $2.40 + 0.40 = 2.80$

4. Значение “у” составляет:  $4 - 1 - 2.80 = 0.2$ . Формула:  $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$  (1 балл)

5. Рассчитанная по кобальту молярная масса составляет:  $58.933 \cdot 100 / 56.40 = 104.49$  (г/моль). Молярная масса фрагмента  $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ :  $M = 99.26$  г/моль.

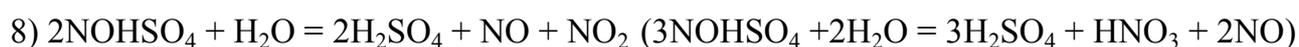
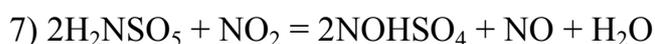
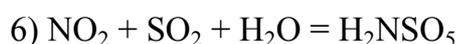
Тогда на примеси приходится:  $104.49 - 99.26 = 5.23$  г/моль.

Массовая доля примесей  $\omega(x)$ , % =  $5.23 \cdot 100 / 104.49 = 5.0\%$  (2 балла)

### Задача 3 (автор Р.В. Панин)

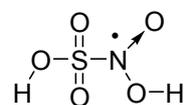
1. Неизвестные вещества: **A** –  $\text{NO}_2$ , **B** –  $\text{NO}$ , **C** –  $\text{NOHSO}_4$ , **D** –  $\text{H}_2\text{NSO}_5$  (по 1 баллу).

Реакции (по 0.5 балла):



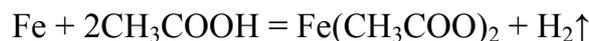
2. Соединение  $\text{NOHSO}_4$  построено из ионов  $\text{NO}^+$  и  $\text{HSO}_4^-$  (1 балл).

3. «Фиолетовая кислота» – это сульфонитроновая кислота, имеющая формулу (1 балл):

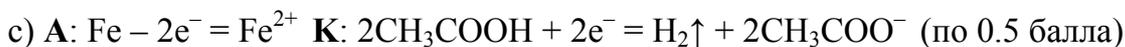


#### Задача 4 (автор С.А. Серяков)

1. а) В гальваническом элементе протекает реакция (1 балл):

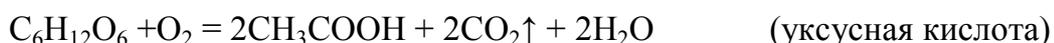
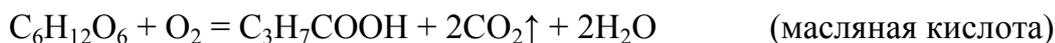


б) Железо будет анодом (**А**), медь катодом (**К**), поскольку реакция окисления протекает на железном электроде, а восстановления – на медном (1 балла).



2. а) На кислотную функцию оказывают влияние индуктивные эффекты заместителей в соответствии с порядком сочленения и электроотрицательностью элементов их образующих. Таким образом, масляная кислота слабее уксусной (вместо одного водорода донорная этильная группа). Молочная сильнее уксусной (т.к. при  $\alpha$ -атоме углерода карбоксильной группы имеется атом кислорода), но слабее лимонной (у которой помимо  $\alpha$ -ОН группы есть две акцепторные карбоксильные группы). Ряд по увеличению кислотности: масляная ( $\text{pK}_{\alpha 1} = 4.82$ ), уксусная ( $\text{pK}_{\alpha 1} = 4.74$ ), молочная ( $\text{pK}_{\alpha 1} = 3.86$ ), лимонная ( $\text{pK}_{\alpha 1} = 3.13$ ). (1 балл за верно составленный ряд)

б) Запишем уравнения реакций образования кислот (по 0.5 балла за уравнение):



с) Лимонная кислота, как наиболее сильная из всех обеспечит более высокие  $[\text{H}^+]$  и соответственно потенциал (0.5 балла).

3. а) ЭДС гальванического элемента (0.5 балла):

$$E^0 = E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0 - (-0.44) = +0.44 \text{ В}$$

Для расчетов используем уравнение Нернста (уравнение 1 балл + 0.5 балла ответ):

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0 - 0.059 \text{pH} - 0.0295 \lg [\text{Fe}^{2+}] = 0.44 + 0.059 + 0.059 \cdot 2 = 0.617 \text{ В}$$

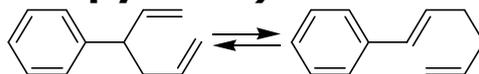
б) Определим количество моль Fe:  $n(\text{Fe}) = 25/56 = 0.446$  моль, по уравнению полуреакции (п. 1в) это количество металла соответствует в два раза большему количеству электронов, следовательно, ёмкость ХИТ (1 балл):

$$Q = 2 \cdot F \cdot n(\text{Fe}) = 2 \cdot 96500 \cdot 0.446 \approx 86160 \text{ Кл}$$

4. Если гальванические элементы соединить последовательно, то для обеспечения  $U = 220 \text{ В}$  потребуется  $N = U/E_{\text{max}} = 220/0.62 \approx 357$  ХИТ (0.5 балла за число ХИТ).

## Задача 5 (автор И.В. Трушков)

1. (1 балл)

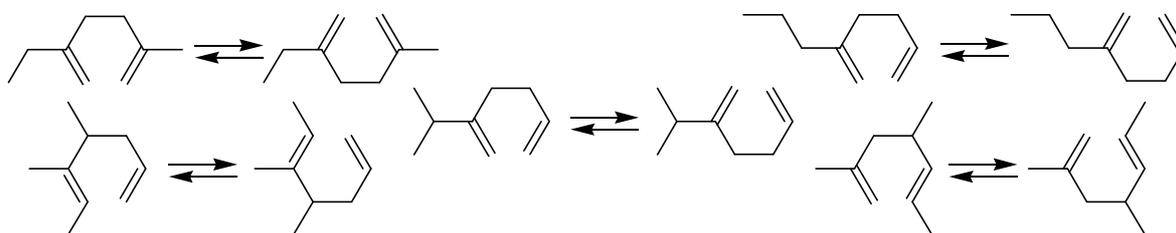


2. Вначале рассчитаем равновесное содержание 3-фенилгексадиена-1,5 (**A**) и 1-фенилгексадиена-1,5 (**B**). Константа равновесия равна 80. Следовательно,  $[B] = 80[A]$ . Содержание **A** будет  $1 / 81$  г (0.012 г), а содержание **B** –  $80 / 81$  г (0.988 г). Тогда  $Q_3 = [Q_1 / 81 + (80 / 81)Q_2]$  (1 балл). Подставляя значение  $K$  (80), температуру (373 К) и  $R$  (8.31) в уравнение  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , получаем  $\Delta G^0 = -13.6$  кДж/моль. (1 балл)

3. Поскольку константа скорости обратной реакции при  $110^\circ\text{C}$  составляет  $2 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ , а константа равновесия равна 80, то константа скорости прямой реакции при этой температуре равна  $1.6 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ . Это в 4 раза больше, чем константа скорости прямой реакции при  $90^\circ\text{C}$ . Следовательно, температурный коэффициент в правиле ван'т Гоффа равен двум. Отсюда константа скорости прямой реакции при  $60^\circ\text{C}$  в 8 раз меньше, чем при  $90^\circ\text{C}$ , т.е. равна  $5 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ .

Если использовать уравнение Аррениуса  $k = A e^{-E_A/RT}$ ,  $E_A = 80.12$  кДж/моль,  $A = 1.35 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{60} = 3.65 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$  (1 балл).

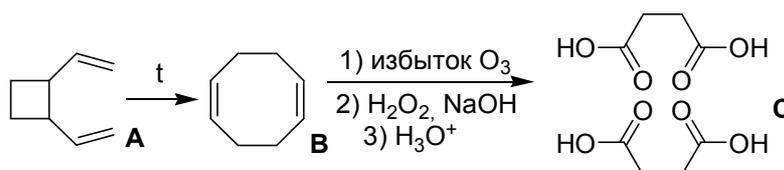
4. Простейший диен, вступающий в перегруппировку Коупа – гексадиен-1,5 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ). Рассматриваемые соединения являются его гомологами, отличаясь на три группы  $\text{CH}_2$ , что может быть достигнуто тремя путями: 1) замена одного атома водорода на группу  $\text{C}_3\text{H}_7$ ; 2) замена одного атома водорода на группу  $\text{C}_2\text{H}_5$ , а другого – на группу  $\text{CH}_3$ ; 3) замена трех атомов водорода на группы  $\text{CH}_3$ . Существует пять изомеров состава  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , для которых перегруппировка Коупа будет вырожденной (всего 2 балла):



5. Согласно условию задачи реакцию можно считать необратимой, если равновесная смесь содержит более 99.99% продукта и менее 0.01% субстрата. Т.е. константа равновесия  $K > 9999$ . Разница в энергиях  $-\Delta G^0 > RT \ln K$ , т.е.  $-\Delta G^0 > 8.31 \cdot 373 \cdot \ln 9999 > 28548$  Дж/моль (28.548 кДж/моль). (1 балл)

6. По результатам расчета содержания углерода в соединении **A** его простейшая формула –  $\text{C}_2\text{H}_3$ . Поскольку для соединения с формулой  $\text{C}_4\text{H}_6$  перегруппировка Коупа

невозможна, поэтому соединение **A** имеет формулу  $C_8H_{12}$ . Это соединение имеет три степени ненасыщенности, т.е. содержит либо три двойных связи, либо две двойных связи и цикл (наличие как минимум двух двойных связей, разделенных двумя насыщенными атомами углерода следует из участия в перегруппировке Коупа). Однако при наличии трех двойных связей соединение **B** не может образоваться при окислении только один продукт **C**. Полностью условию задачи удовлетворяет только циклооктадиен-1,5. Он может образоваться в результате перегруппировки 1,2-дивинилциклобутана, а при окислении превращается в янтарную кислоту.



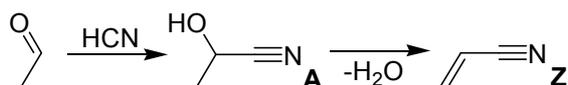
Реакция превращения **A** в **B** необратима, поскольку исходное соединение содержит нестабильный четырехчленный цикл (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла).

### Задача 6 (авторы А.К. Беркович, Е.А. Карпушкин)

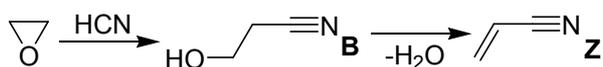
1, 2. С учетом массовой доли азота молярная масса **Z** составляет  $53.06n$ , где  $n$  – число атомов N в молекуле. При одном атоме N на остаток приходится 39.05 г/моль. По условию, **Z** содержит виниловую группу  $CH_2=CH-$ , тогда оставшиеся 12.00 г/моль соответствуют углероду. Следовательно, **Z** – акрилонитрил  $CH_2=CHCN$ .

Молярная масса **X1** равна  $27.02n$  г/моль, что при одном атоме азота дает HCN. Действительно, присоединение синильной кислоты к ацетилену приводит к акрилонитрилу. Для **X3** с учетом доли азота единственный вариант  $M = 17.03$  г/моль и формула  $NH_3$ . Из пропена **Z** образуется либо в две стадии под действием последовательно  $O_2$  и  $NH_3$ , либо под действием только **X2**. Логично предположить, что в состав **X2** входят азот и кислород. С учетом содержания N, **X2** = NO.

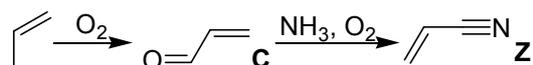
Присоединение HCN к ацетальдегиду приводит к нитрилу молочной кислоты (**A**), последующая дегидратация под действием  $H_3PO_4$  дает акрилонитрил:



В другом способе под действием синильной кислоты раскрывается цикл этиленоксида, и образуется 2-цианоэтанол **B** (изомерный **A**). Затем происходит дегидратация при нагревании с  $MgCO_3$ :

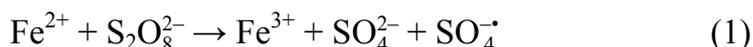


Частичное окисление пропена воздухом на молибденовом катализаторе приводит к акролеину **C**. Затем он подвергается окислительному аммонолизу:



(по 0.75 балла за **X1 – X3** и **Z**, по 1 баллу за **A – B**, 0.5 балла за **C** – итого 5.5 балла)

3. Персульфаты содержат непрочную O–O связь, которая при нагревании разрывается, образуя два анион-радикала:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot-}$ . В присутствии железа (II) анион-радикал восстанавливается до аниона:



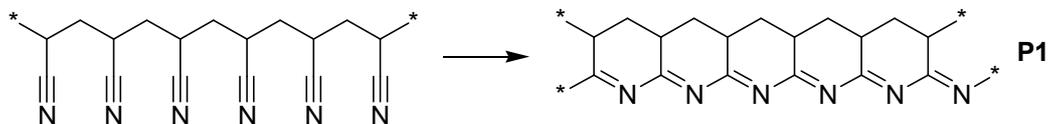
Образовавшийся анион-радикал сам инициирует полимеризацию виниловых мономеров, либо взаимодействует с водой, образуя гидроксил-радикал:



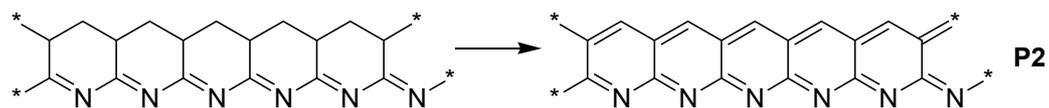
Соответственно, на концах полимерной цепи могут присутствовать группы  $\text{SO}_4^-$  либо OH. (0.5 балла за реакцию (1); 0.5 балла за группу  $\text{SO}_4^-$ , либо 0.5 балла за OH при наличии реакции (2) – всего 1 балл)

4. Потеря массы в 3.80% составляет в расчете на одно мономерное звено полиакрилонитрила 2.016 г/моль, то есть от каждого звена полимера отщепляются 2 атома водорода. Очевидно, газообразный продукт –  $\text{H}_2$ . (1 балл)

5. **P3** – ароматический полимер черного цвета, не содержащий азота и состоящий из двумерных слоев – графит. Теперь рассмотрим стадию **P** → **P1**. Черный цвет продукта **P1** говорит о наличии в нем протяженной системы сопряженных кратных связей, а нулевая потеря массы позволяет предположить следующую схему:



На следующей стадии выделяется водород и происходит ароматизация полимера:

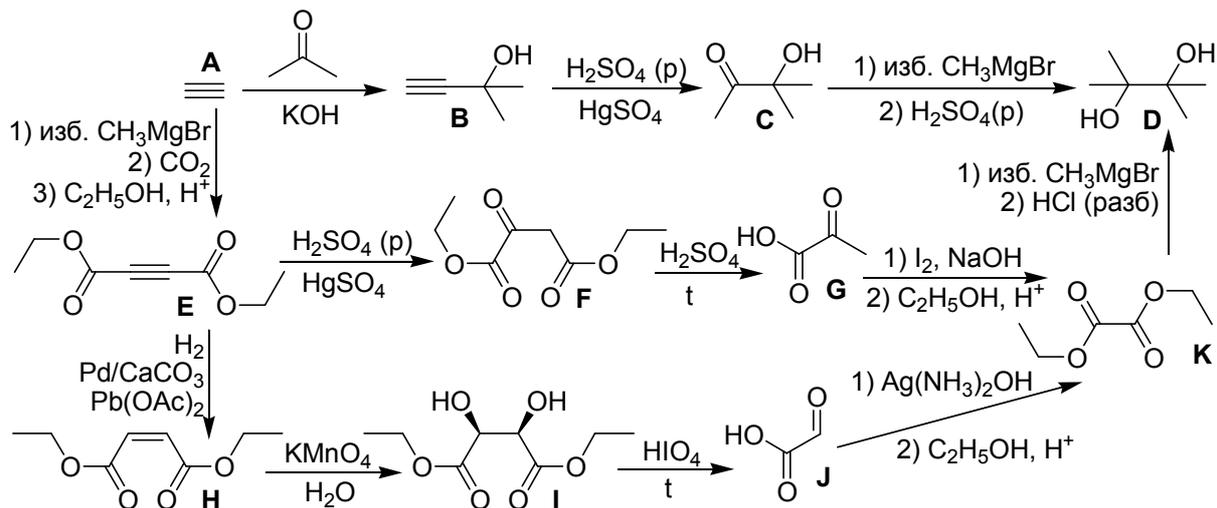


(0.5 балла за **P3**, по 1 баллу за **P1**, **P2** – всего 2.5 балла)

## Задача 7 (автор П.В. Чулкин)

1. Основываясь на известных структурных формулах и массовых долях углерода в некоторых веществах, а также на знаниях химических реакций, можно определить все вещества. То, что в реакции Фаворского ацетилен реагирует с одним эквивалентом

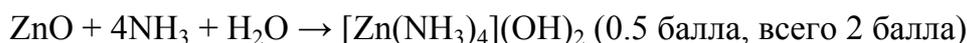
ацетона, следует из массовой доли углерода в соединении **C**. Напротив, ацетилен реагирует с двумя эквивалентами  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  (а затем –  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), что следует из молекулярной формулы **E**. Неочевидным является превращение **F** в **G**. Однако вывод о структуре следует из содержания углерода в **G** и того факта, что в результате иодоформной реакции и этерификации **G** превращается в диэтилоксалат (Вещества **B**–**F**, **H**, **J** по 1 баллу, **G**, **I** – по 1.5 балла. Всего 10 баллов).



### Задача 8 (авторы А.К. Беркович, Е.А. Карпушкин)

1. Массовая доля кислорода в **A** составляет 19.66%, значит, эквивалентная масса металла  $8.00 \cdot 0.8034 / 0.1966 = 32.69$  г/моль. **A** = ZnO (1 балл).

Уравнения реакций:



2. **B** – нерастворимая соль цинка. Возможные варианты: сульфид, сульфит, карбонат, фосфат и силикат. Из соответствующих кислот устойчива в водном растворе и удобна для применения только ортофосфорная. Но массовая доля цинка в  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  равна 50.81% - выше, чем указано в условии. Очевидно,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  кристаллизуется в форме гидрата. Тогда **B** имеет общую формулу  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$  и из массовой доли Zn получаем уравнение  $w_{\text{Zn}} = \frac{3a \cdot 65.39}{a \cdot 386.11 + b \cdot 18.02} = 0.4281$ , откуда  $b = 4a$  и формула гидрата  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Уравнение реакции:  $3\text{ZnO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1 балл за реакцию, 1 балл за формулу гидрата, всего 2 балла)

3. Очевидно, что мономер-адгезив (для наполнителя  $\text{SiO}_2$ ) – кремнийсодержащее соединение **X2**. Сшиватель должен содержать более одной метакрилатной группы.

